

## Tesis de Posgrado

# El bromuro de zinc en la ciclación de la pseudoionona : Posibilidad de su aplicación en la elaboración industrial de iononas

Rusconi, Enrique Ramón

1958

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Rusconi, Enrique Ramón. (1958). El bromuro de zinc en la ciclación de la pseudoionona : Posibilidad de su aplicación en la elaboración industrial de iononas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0977\\_Rusconi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0977_Rusconi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Rusconi, Enrique Ramón. "El bromuro de zinc en la ciclación de la pseudoionona : Posibilidad de su aplicación en la elaboración industrial de iononas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0977\\_Rusconi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0977_Rusconi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

1 19. 3

U N I V E R S I D A D   D E   B U E N O S   A I R E S

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

EL BROMURO DE ZINC EN LA CICLACION DE LA PSEUDOIONONA

Posibilidad de su aplicación en la elaboración industrial de iononas

R E S U M E N

por Enrique Ramón Rusconi

T E S I S

para optar al título de Doctor en Química

Buenos Aires, Octubre de 1958.-

*Res. de Terr.: 977*

77

El descubrimiento de la ionona es indudablemente uno de los más importantes jalones en la historia de los cuerpos aromáticos -- sintéticos pues con él se hizo la primera apreciación de la importancia de éstos como aditivos a los naturales.-

Su origen data del año 1890 en que Tiemann y Krugger iniciaron una determinación de la estructura del principio aromático de la esencia de raíz de Iris Florentina.- Ambos investigadores usaron esta esencia en la falsa creencia que tenía un principio odorífero común con la esencia de violetas, dada la dificultad en obtenerlo y el elevadísimo precio de este último.-

Del aceite esencial de Iris Florentina aislaron, mediante su fenilhidrazona, una cetona que años más tarde Ruzicka demostró se trataba de la irona.-

No obstante el error, Tiemann y Krugger, aún sobre la base de una fórmula empírica incorrecta, arribaron a la síntesis de la ionona por condensación del citral con acetona en presencia de álcalis y posterior ciclización de la misma con ácido sulfúrico.

Desde entonces hasta la actualidad se han desarrollado nuevas técnicas de producción de iononas, con sensible mejora en la calidad de los productos obtenidos y en los rendimientos, lo que permite que en la actualidad el precio del kilogramo de una ionona de pureza 100% oscile en los 20 dólares, mientras que en sus principios se ofrecía un producto impuro, en solución, al precio de 1000 dólares el kilogramo.-

Esto ha determinado una extensión en el uso de este sintético, hoy tal vez el de mayor consumo, hasta un punto que puede decirse que el 95% de las composiciones aromáticas modernas contienen iononas o sus homólogos en mayor o menor cantidad.-

En nuestro país se cuenta con todos los elementos necesarios para su elaboración, en gran escala a partir de materia prima nacional, pues existen en la actualidad varias firmas dedicadas al cultivo y destilación del lemongrass, de cuyo aceite esencial, cuyo contenido en citral es del 75%, se parte para fabricar iononas o metiliononas.-

El presente trabajo describe una forma de obtención de pseudoionona por condensación de aceite esencial de lemongrass con acetona que consiste en agitar durante tres días una mezcla por partes iguales de solución al 10-12% de soda cáustica, aceite esencial de lemongrass y acetona.- Una destilación y posterior rectificación al vacío de los productos de esta condensación permiten obtener pseudoionona técnicamente pura con un rendimiento

to del 50-55% con respecto al aceite de lemongrass utilizado.-

Se trata luego de determinar una técnica de ciclización de la misma apta para su adaptación a la escala industrial.- A tal efecto se describe el mayor número de métodos publicados hasta la fecha que ha podido obtenerse del material bibliográfico disponible, y principalmente una controversia de gran interés suscitada entre un trabajo de E.Earl Royals, de la Universidad de Atlanta, y otro llevado a cabo por Yves-René Naves y Pierre Ardizzio en los laboratorios de investigación de la firma L.Givaudant, Suiza, y presentado como memoria a la Societé Chimique de Francia en Mayo de 1954.- Ambos trabajos tratan la ciclización de pseudoionona por medio de reactivos ácidos, no estando totalmente de acuerdo en sus conclusiones principalmente por un criterio evidentemente erróneo de identificación de los productos de reacción empleado por Royals.-

Se describen también las técnicas consideradas como clásicas en la ciclización de pseudoionona, con ácidos fosfórico o sulfúrico, y algunas patentes recientemente publicadas sobre el empleo del trifluoruro de boro, y algunos ácidos de Lewis.-

De todo lo expuesto se elige como objeto del presente trabajo la ciclación de la pseudoionona mediante el empleo de una solución de bromuro de zinc, descrita por W.C.Meuly en una patente de E. I.DuPont de Nemours, por considerar que reúne requisitos de sencillez de procedimiento, economía de reactivos y rendimiento que la hacen ideal para su aplicación industrial.-

A los efectos de ajustar las condiciones de esta ciclización con el mencionado reactivo, se realizaron una serie de ensayos con soluciones de distinta concentración de bromuro de zinc, a distintas temperaturas y una vez determinada en primera aproximación la concentración, que resulta ser, confirmando lo expuesto en la patente citada, del orden del 67%, se llevan a cabo otras series de experiencias variando ligeramente esta concentración, dado que se observó gran sensibilidad de la marcha de la reacción a estas pequeñas variaciones.- Se llevaron también lecturas del pH de estas soluciones, trazándose una curva demostrativa de la variación del pH en función de la concentración de la solución de bromuro de zinc.-

En todos los casos la marcha de la reacción se siguió mediante las variaciones del índice de refracción de los productos de la misma, dado que la pseudoionona tiene I.de Refrac.1,532 y para las iononas puede tomarse 1,510 como promedio de ambos isómeros, a medida que transcurre la reacción se observa un descenso del índice de refracción.-

A tal efecto se tomaron periódicamente muestras, que una vez lavadas para eliminar bromuro de zinc, se llevaron al refractómetro, y con estos datos se construyeron curvas de la variación de esta medida con el tiempo.-

Al mismo tiempo se llevó a cabo una cuidadosa rectificación de los productos de reacción, determinando en cada caso la cantidad de iononas y demás fracciones (cabezas, pseudoionona sin reaccionar, resinas, etc.).-

La observación de las citadas curvas sobre la marcha de la reacción para cada ensayo, con el complemento que aportan los datos de la posterior rectificación al vacío de los productos de cada reacción, permite claramente concluir cuál es la mejor condición de las ensayadas para la concentración de la solución de bromuro de zinc, temperatura y tiempo de reacción.-

Una de las principales ventajas de este método para la explotación comercial del mismo es que la solución de bromuro de zinc permanece inalterada, pudiendo usarse indefinidamente en la ciclación de nuevas cantidades de pseudoionona.-

Por otra parte el proceso rinde una mezcla de isómeros donde predomina el alfa, lo que da un mayor valor a la misma.-

El rendimiento obtenido supera ligeramente a los considerados como clásicos en esta elaboración, lo que sumado a lo recién expuesto contribuye a dar interés industrial a este proceso.-

*J. H. Mansueti*      *J. H. Mansueti*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

EL BROMURO DE ZINC EN LA CICLACION DE LA PSEUDOIONONA

Posibilidad de su aplicación en la elaboración industrial de iononas

por Enrique Ramón Rusconi

TESIS

para optar al título de Doctor en Química

Buenos Aires, Octubre de 1958.-

70.100 977

## I N D I C E

I.-	GENERALIDADES .....	Pág. 1 a 1.-
II.-	PARTE EXPERIMENTAL.-1º) Preparación de la pseudocionona .....	Pág. 12 a 14.-
	2º) Ciclación, variables que intervienen .....	Pág. 15 a 22.-
	3º) Resultados .....	Pág. 22 a 25.-
III.-	CONCLUSIONES .....	Pág. 25 a 26.-
IV.-	BIBLIOGRAFIA .....	Pág. 26.-

I.- GENERALIDADES.-

El descubrimiento de la ionona es indudablemente uno de los más importantes jalones en la historia de los cuerpos aromáticos sintéticos.- Con él se hizo la primera apreciación del valor de los mismos como aditivos a las esencias naturales.-

Hoy en día la ionona y sus homólogos se manufacturan en grandes cantidades y son indispensables para la elaboración de gran número de composiciones aromáticas finas, hasta el punto que puede decirse que el 95% de los perfumes modernos incluyen iononas entre sus ingredientes, en mayor o menor proporción.-

En sus principios la ionona era un producto impuro que se vendía en solución al precio de quinientos dólares la libra, pero actualmente los nuevos métodos de fabricación permiten ofrecer un producto de pureza casi 100% por 20 o 30 dólares el kilogramo.-

Historia.-

En 1890 Tiemann inició un estudio sobre los constituyentes olorosos de las flores de violeta.- Dado que la esencia de violeta era extraordinariamente costosa, utilizó para sus trabajos aceite esencial de raíces de Iris Florentina, el olor del cual fué entonces erróneamente considerado como debido a la misma sustancia.-

Inició entonces un trabajo que culminó con la síntesis de la ionona. Tiemann y Krugger separaron la irona de la esencia de raíz de iris mediante su fenilhidrazona, la que fué hidrolizada con ácido diluido y destilada por vapor.- Este producto, irona pura, se creyó entonces que respondía a la fórmula empírica  $C_{13}H_{20}O$ .- (más tarde, en 1933, Ruzicka demostró que la fórmula correcta no era ésta, sino  $C_{14}H_{22}O$ ).-

Tiemann y Krugger iniciaron entonces un estudio sistemático de la estructura de la irona y encontraron que se trataba de una metil cetona pues daba cloroformo por tratamiento con hipoclorito de sodio. Por tratamiento con  $IH$  y fósforo rojo se obtuvo un hidrocarburo, ireno, el que en su degradación dió una mezcla de compuestos que analizados llevaron a la conclusión de que la irona tenía una estructura que podría derivarse del producto de condensación del citral con la acetona.-

Es así como, a pesar de estar el trabajo de Tiemann y Krugger basado en una estructura incorrecta, la estructura asignada al ireno resultó ser la del ioneno, producto obtenido por tratamiento de la ionona con  $IH$  y  $P$  rojo.-

Fijada una estructura posible para la ionona, se intentó su síntesis partiendo del citral y la acetona, agitándolos varios días en presencia de  $Ba(OH)_2$ , eliminando por arrastre con vapor el citral no reaccionado y fraccionando luego al vacío el producto de condensación obtenido (pseudoionona).-

En el próximo paso, la pseudoionona se cicló por tratamiento con ácido sulfúrico diluido y glicerina, obteniéndose así la ionona.-

Algunos años más tarde observando la ligera diferencia en la ionona de acuerdo a la técnica empleada en su ciclación, Tiemann investigó



la existencia de los dos isómeros, denominados alfa y beta, que - pudieron separarse teniendo en cuenta la diferencia de solubilidad de sus semicarbazonas.- Basado en el éxito de esta separación y en el hecho de poder contar así con ambos isómeros en estado puro, Tiemann examinó su estructura mediante experiencias de oxidación, que finalizaron con la determinación de la posición de la doble ligadura en ambos isómeros.- Todo ésto fué luego confirmado por trabajos de otros investigadores.-

Se pensó entonces en una separación práctica de ambos isómeros al efecto de poder fabricarlos en escala comercial, dado que existiendo diferencias de cualidades entre el alfa y beta, para ciertos usos era deseable contar con el isómero puro.-

Tiemann encontró que la ionona forma un derivado bisulfítico soluble cuando se la hierve durante algunas horas con solución concentrada de bisulfito de sodio, lo cual sirve como método de purificación, pues las impurezas insolubles pueden separarse por extracción con solventes.-

Una vez preparado este derivado bisulfítico Tiemann encontró una forma de separar ambos isómeros, pues el compuesto formado por la alfa ionona se mantiene en solución ante un rápido arrastre por vapor, mientras que el derivado bisulfítico del isómero beta se descompone siendo entonces arrastrada por el vapor la beta ionona. También pueden separarse ambos derivados bisulfíticos mediante la saturación con sal de la mezcla, con lo que precipita el alfa en forma de derivado bisulfítico hidratado.-

Tanto uno como otro isómero se liberan de su compuesto bisulfítico descomponiendo el mismo con álcali, en presencia de un solvente, de forma de ir solubilizando las iononas a medida que se van liberando, para evitar un excesivo contacto con el álcali lo que determinaría una resinificación con la consiguiente merma en el rendimiento.-

#### Estado natural.-

Solo muy recientemente pudo comprobarse la existencia de ionona en la naturaleza, puesto que los trabajos de Ruzicka demostraron el curioso hecho de que, a pesar del marcado olor a violetas de la ionona, la misma no se encuentra en el aceite esencial de dichas flores, siendo en cambio una cetona, parmona, de constitución aún no muy bien estudiada, la que se encuentra en dichas flores, y parece ser un isómero de las iononas.-

En 1927 Penfold encontró beta ionona en la esencia concreta de "Boronia megastigma N", que crece en ciertas regiones de Australia. Esto fué después confirmado por trabajos de Sabetay, y también recientemente por Naves y Parry, quienes encontraron además alfa ionona en el concreto de Boronia.-

Ultimamente Naves encontró beta ionona en el aceite de hollejo de frambuesa.-

#### Constantes y características.-

Al anotar las constantes físicas de las iononas citadas por diversos autores se advierten diferencias de cierta magnitud.- Esto es aún mayor en el caso de pseudoionona por tratarse de un intermedio.

En la tabla adjunta puede verse un compendio de datos al respecto.-

#### Métodos de fabricación.-

Como se ha mencionado, el punto de partida para la fabricación de las iononas es el citral, aldehído de P.Eb. a 20mm. 117-119°C, fórmula empírica  $C_{10}H_{16}O$  (2,6, dimetil 2,6, octadien 8 al), Índice de refracción a 20° : 1,4891 y densidad 20°/4°: 0.888 a 0.890, que se encuentra en gran proporción en el aceite esencial de lemongrass.- Este, que es uno de los más importantes aceites esenciales, se obtiene por arrastre con vapor de agua de la planta del mismo nombre (Cymbopogon Flexuosus, Cymbopogon Citratus, también denominada Andropogon Nardus).-

Esta planta crece salvaje en varias regiones de Asia, Africa y América.- Para la extracción del aceite, sin embargo, solo se utiliza el cultivado, pues la recolección del salvaje resultaría muy costosa.-

Actualmente se cultiva extensamente en el sudoeste de la India, cerca de la costa malabar (Lemongrass de las Indias occidentales), y aunque en la India oriental ya no se produce se conserva el nombre de Lemongrass de la India oriental para designar a un aceite de menor solubilidad que el de la India occidental.- Este último tipo se cultiva cada vez más en Guatemala, Haití, Brasil (San Pablo), - las islas Comoro, Madagascar e Indochina.- En menor cantidad en Puerto Rico, Honduras, México, Paraguay y en ciertas regiones de la Florida.- También se cultiva en nuestro país, en las provincias de Santa Fe, Corrientes y Misiones, existiendo en la actualidad varias firmas dedicadas a su cultivo con el objeto de obtener la esencia que se usa como tal en jabonería, o se fracciona para obtener citral, el que a su vez se destina en gran parte a la fabricación de ionona.-

El lemongrass requiere para su cultivo un clima caluroso, de gran luminosidad, y lluvias intermitentes pero no excesivas.- El suelo ideal debe ser ligeramente arenoso, de relativa fertilidad, pues en suelos muy fértiles el contenido en citral de la esencia obtenida es menor.-

La plantación se lleva a cabo por división de raíces, las que pueden cosecharse por primera vez a los ocho meses, y luego permite dos o tres cosechas por año, durante la plantación aproximadamente cuatro años, al cabo de los cuales la productividad decrece a un punto que conviene la renovación de la plantación.- La planta, del aspecto de una mata, tiene un fuerte olor a limón en sus hojas.- Una vez cosechadas éstas pueden destilarse frescas o bien dejarse secar.- Por arrastre con vapor se obtiene un rendimiento del 0,2% en aceite, el que a su vez tiene un contenido en citral que en nuestro país oscila en el 75%. - Una vez obtenido el aceite, operación

TABLA DE CONSTANTES DE IONONA Y PSEUDOIONONA.-Pseudoionona.-

P.Eb. 2mm	114 <sup>o</sup> -116 <sup>o</sup>	Organic Syntheses, Vol.23
" 2,5mm	123 <sup>o</sup> -124 <sup>o</sup>	"
" 4 mm	124 <sup>o</sup> -126 <sup>o</sup>	"
" 5 mm	128 <sup>o</sup> -132 <sup>o</sup>	W.C.Meuly, E.I.DuPont de Nem.& Co, U.S.1996116,Abril 1935.-Ch.Ab.29- 3355.-
" 5 mm	135 <sup>o</sup> -150 <sup>o</sup>	Lewinsohn, Perf. and E.Oil R.15, 1924
" 10 mm	144 <sup>o</sup> -149 <sup>o</sup>	E.E.Royal, I.Eng.Ch.38, 546, 1946
" 12 mm	145 <sup>o</sup> -150 <sup>o</sup>	Hibbert y Cannon, J.Am.Chem.Soc.46, 119, 1924.-
" 12 mm	143 <sup>o</sup> -145 <sup>o</sup>	Tiemann, Ber.31, 808, 1898
I.Ref.a 20 <sup>o</sup> /D	1.5320	W.C.Meuly
"	1.5275	Tiemann
"	1.5230	E.Earl Royal
Densidad 20 <sup>o</sup> /4 <sup>o</sup>	0,9044	Tiemann

Ionona.-

Mezcla	P.Eb. 2,5 mm	75 <sup>o</sup> -85 <sup>o</sup>	Meuly
Alfa	" 2,3 mm	118 <sup>o</sup> -125 <sup>o</sup>	Lewinsohn
Beta	" 2,3 mm	130 <sup>o</sup> -135 <sup>o</sup>	"
Mezcla	" 12 mm	126 <sup>o</sup> -131 <sup>o</sup>	Hibbert y Cannon
Alfa	" 1 mm	80 <sup>o</sup> -82 <sup>o</sup>	Bedoukian, Perf.Synthetics, V.Nostr.
Beta	" 5,4 mm	110 <sup>o</sup>	Hodgman, Handbook of Ch.
Alfa	" 28 mm	147,5 <sup>o</sup>	"
Beta	" 18 mm	140 <sup>o</sup>	"
Alfa	" 12 mm	127 <sup>o</sup>	Karrer y Morf, Helv.Ch.A.16, 625, 933
Beta	" 12 mm	134 <sup>o</sup>	"
Mezcla	" 10 mm	126 <sup>o</sup> -128 <sup>o</sup>	Tiemann
Alfa	" 1 mm	79,5 <sup>o</sup>	Lobry y Bruyn, Ber., 1893
"	" 10 mm	123 <sup>o</sup>	"
"	" 40 mm	155 <sup>o</sup>	"
"	" 100 mm	181 <sup>o</sup>	"
"	" 1 mm	80 <sup>o</sup> -82 <sup>o</sup>	J.R.Naves y P.Bachman, Helv.Ch.Acta, 26, 2151, 65.-Ch.Abs.38, 1072 y 4260
"	" 10 mm	121 <sup>o</sup> -122 <sup>o</sup>	"
Beta	" 1 mm	88 <sup>o</sup> -90 <sup>o</sup>	"
"	" 10 mm	128 <sup>o</sup> -129 <sup>o</sup>	"
I.Refracc.20 <sup>o</sup> /D	1,507	Tiemann	
" 25 <sup>o</sup> /D	1,4959(alfa)	"	
"	1,5183(beta)	"	
" 20 <sup>o</sup> /D	1,49818(alfa)	J.R.Naves y P.Bachman	
"	1,51948(beta)	"	
" 22 <sup>o</sup> /D	1,4984(alfa)	Hodgman, Handbook of Ch.	
" 18 <sup>o</sup> /D	1,5197(beta)	"	
Densidad 20 <sup>o</sup> /4 <sup>o</sup>	0,9351	Tiemann	
"	0,9279(alfa)		
"	0,9407(beta)		

que se lleva a cabo en el lugar de la cosecha, se remite éste para su fraccionamiento al vacío, donde de la primera rectificación se obtiene generalmente un grado de citral técnico (86%).-

Obtenido así el citral, su conversión en ionona se lleva a cabo en dos etapas principales:

- 1) condensación con acetona para dar pseudoionona.-
- 2) ciclación de la pseudoionona a ionona.-

Además de pseudoionona, en la condensación del citral con acetona tienen lugar reacciones secundarias como por ejemplo la formación de metilheptona (por pérdida de acetaldehído), o condensaciones entre dos moléculas de citral con una de acetona o bien dos moléculas de citral entre sí.- No obstante, ajustando las condiciones puede obtenerse un buen rendimiento de pseudoionona, con poca producción de los citados productos laterales.-

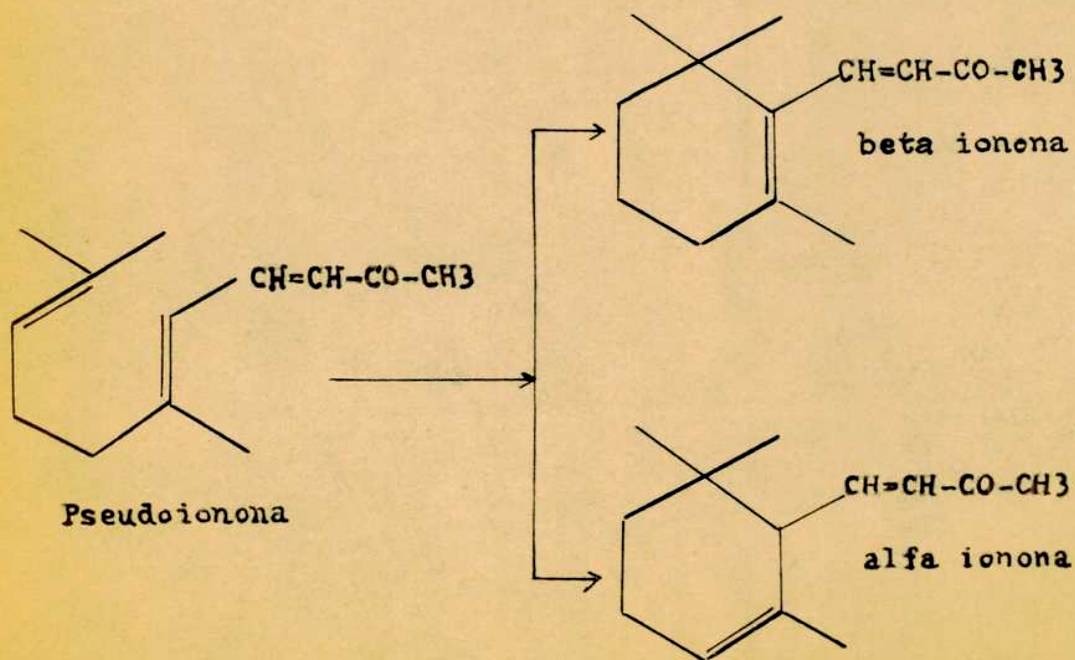
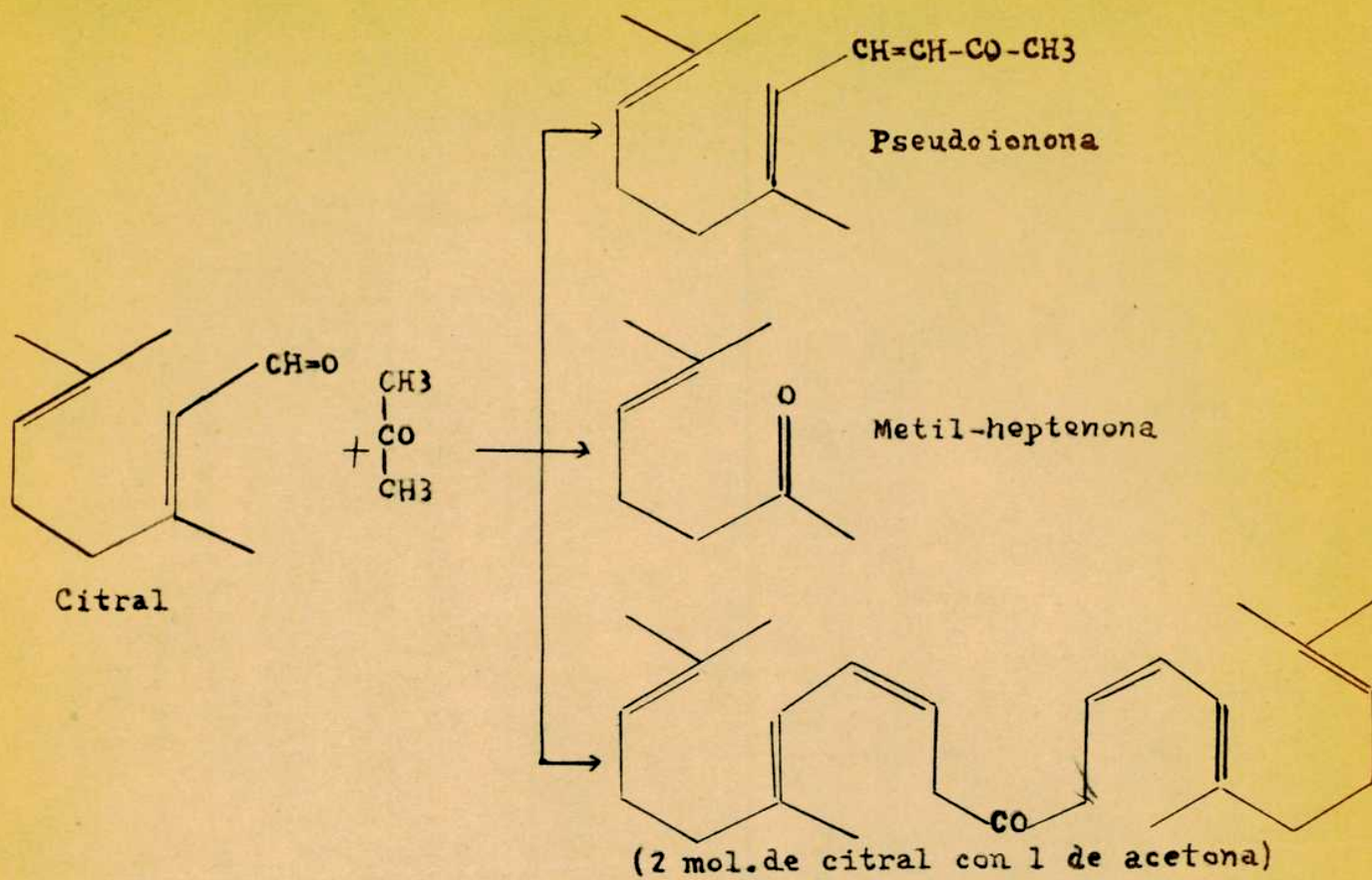
Los agentes usuales de condensación son los hidróxidos alcalinos o alcalino térreos y sus correspondientes alcoholatos.- A continuación se transcriben algunos métodos.- El que sigue se debe a Hibbert y Cannon (J.Am.Chem.Soc., 46,119,1924) y es una combinación de las patentes de Stiehl (J.Prakt.Chem.58,79,1898) y Tiemann:

"Una mezcla de 50 grs. de citral puro y 200 grs. de acetona se enfrían a  $-8^{\circ}\text{C}$  y se agrega a éstos lentamente una solución también enfriada de 2,3 frs. de sodio metálico en 50 cc de alcohol absoluto, agitando luego la mezcla vigorosamente durante un período de 10 minutos.- La agitación se continúa entonces durante 3-4 minutos a  $-5^{\circ}\text{C}$ , al cabo de los cuales se elimina la alcalinidad por agitación con una solución de ácido tartárico en cantidad calculada.- Se lava el producto de reacción hasta neutralidad y se elimina la acetona por arrastre con vapor.- La pseudoionona cruda se purifica por el método de Tiemann en el que una parte de la misma se hierve con dos partes de solución al 35% de bisulfito de sodio, y una parte de agua durante 6 horas a reflujo.- Se forma así el derivado bisulfitico soluble de la pseudoionona, mientras que las impurezas insolubles se extraen con éter.- Luego se descompone la solución acuosa de bisulfito por tratamiento con cal y extracción por solvente de la pseudoionona liberada que se rectifica al vacío".-

Otro procedimiento similar puede verse en Organic Syntheses, Vol.23 pág.78,1943.-

Un procedimiento muy usado en la práctica es el de Lewinsohn, (Perf. and. Essential Oil Rec.15,259,1924):

"Una mezcla de partes iguales de aceite esencial de lemongrass acetona y solución al 10% de hidróxido de sodio se agita durante 72 horas no dejando elevar la temperatura por encima de



35°C. Terminada la agitación, se decanta y lava la capa superior formada por pseudoionona cruda, citral no reaccionado, acetona, resinas, etc., la que por rectificación al vacío rinde pseudoionona en cantidades casi cuantitativas teniendo en cuenta el hecho de que parte del citral contenido en la presencia de lemongrass se transforma en metilheptenona".-

Es de notar que el citado procedimiento constituye una forma de obtención de pseudoionona de gran rendimiento, pero tiene la limitación de permitir la obtención de una cierta calidad de ionona, resultando imposible obtener los grados más finos de la misma con pseudoionona así elaborada.- Esto es debido a que ciertos sesquiterpenos de la esencia de lemongrass tienen punto de ebullición muy cercano al de la pseudoionona lo que impide una buena separación en la rectificación al vacío.-

El segundo paso en la elaboración es la conversión de pseudoionona en ionona, isomerización que se lleva a cabo en medio ácido.-- Al respecto se citan los siguientes procedimientos:

Hibbert y Cannon (J. Am. Chem. Soc. 46, 119, 1924):

"20 grs. de pseudoionona pura se agregan gota a gota bajo agitación constante a 150 grs. de ácido fosfórico 85%, manteniendo la temperatura a 30° durante 30 minutos, o bien a 35° durante 25 minutos.- La reacción se vuelca entonces en 500 cc. de agua helada se extrae con éter, lava con agua, seca sobre sulfato de sodio y destila por arrastre, separándose primero el éter y recogiendo luego la ionona que se rectifica luego al vacío obteniéndose un rendimiento del orden del 77%".-

Lewinsohn:

"La ciclización de la pseudoionona requiere gran cuidado y experiencia de parte de los operadores.- De acuerdo a la concentración de ácido sulfúrico usada y la temperatura de reacción, pueden obtenerse diversas mezclas de isómeros alfa y beta.- El uso de un ácido diluido trae como resultado un gran porcentaje de isómero beta y mucha pseudoionona sin convertir.- Por el contrario, un ácido muy concentrado proporciona mayor porcentaje de alfa ionona pero también se producen cantidades elevadas de residuo resinoso y no se recupera pseudoionona. El proceso que se describe a continuación rinde un producto donde el isómero alfa predomina sobre beta en proporción de 9 a 1;

Una parte de pseudoionona y tres partes de ácido sulfúrico se enfrían separadamente (la concentración del ácido es del 60%) a - 8°C.- El ácido se vuelca entonces sobre la pseudoionona bajo agitación, observándose un incremento de temperatura.- Cuando el termómetro marca 30°C la mezcla se calienta para llevarla rápidamente a 42°C, momento en que ésta se vuelca sobre hielo machacado.- Al fundirse éste la ionona flota so-

bre la superficie del agua, decantándose.- También se extraen con solvente las aguas ácidas.- Luego se destila con buena columna de vacío, obteniéndose la ionona con suficiente grado de pureza".-

Un método reciente es el empleado por W.C.Meuly (E.I.DuPont de Nem. U.S.Pat. 1996116, Abril 2 de 1935):

"La ciclización se lleva a cabo de la siguiente manera: para una parte de pseudoionona se agregan bajo agitación dos partes de solución de  $Br_2Zn$  al 67%, manteniéndose la mezcla a -reflujo durante una hora y media, al cabo de este tiempo el I.de Refracción de la mezcla, originalmente 1,532, ha descendido hasta 1,513, comenzando luego a ascender nuevamente lo que señala el fin de la reacción y comienzo de formación de resinas.- Una lectura efectuada a una hora de iniciada la reacción dió un I.de Refracción 1,516.- Luego se deja enfriar, decanta, lava y pasa luego a destilar se al vacío obteniéndose así una mezcla de iononas alfa y beta".-

Con respecto al mecanismo de la ciclación, E.Earl Royals, en un trabajo titulado "Ciclización de pseudoionona por reactivos ácidos", presentado ante el mitín de la sección Georgia, American Chem.Soc., Atlanta, Set.28,1945, y publicado en el Vol. 38, N<sup>o</sup> 5, pág. 546 de Industrial and Eng.Chem. en el mes de Mayo de 1946, hace interesantes acotaciones, que resumidas dicen:

"Se ha realizado un estudio de la ciclación de pseudoionona por varios reactivos ácidos para obtener mezclas de alfa y beta ionona, prestando particular atención a la influencia del agente ciclante sobre la composición de la mezcla de isómeros resultante.- Asimismo se discute el mecanismo de la reacción y se recomiendan procedimientos de preparación utilizables para la manufactura de alfa y beta iononas".-

La parte experimental describe la preparación de la pseudoionona por condensación de citral con acetona en presencia de hidróxido de Bario a través de varios días de agitación, posterior arrastre y rectificación.- Con esta pseudoionona se llevaron a cabo ensayos de ciclación con los siguientes reactivos (cantidades para 20 grs. de pseudoionona):

1.-	60 g.	de	ác. sulfúrico	conc.	
2.-	100 g.	"	"	"	75%.-
3.-	100 g.	"	"	"	60%.-
4.-	100 g.	de	ác. fosfórico		100%.-
5.-	100 g.	"	"	"	94%.-
6.-	150 g.	"	"	"	85%.-



- 7.- 80 g. de ác. tricloracético fundido.-  
 8.- 100 g. de ác. cloracético.-  
 9.- 100 cc. de ác. fórmico.-  
 10.-50 g. de cloruro de zinc anhidro en 100 cc. de ác.acético  
 glac.  
 11.-13,5 g. de cloruro de aluminio en 75 cc. de éter de petró  
 leo.-  
 12.-20 g. " " " " " 100 cc. de sulfuro de -  
 carbono.-  
 13.-13,5 g. " " " " " 75 " de sulfuro de -  
 carbono.-  
 14.-50 g. de ác.sulfúrico conc.y 50 g. de ác.fosfórico 85%.-  
 15.-20 g. " " " " 80 g. " " " "  
 16.-50 g. de óleum 20% y 50 g. de ác. fosfórico 85%.-  
 17.-70 g. de ác.sulfúrico conc. y 30 g. de ác.acético glacial.  
 18.-60 g. " " " 40 g. " " "  
 19.-50 g. " " " 50 g. " " "  
 20.-35 g. " " " 55 g. " " "  
 21.-20 g. " " " 80 g. " " "

En cada caso se cita la temperatura de trabajo y el tiempo de cada reacción en minutos, así como también el P.Eb. de las iononas resultantes y el rendimiento de la reacción.- Para determinar la cantidad de isómero alfa y beta en cada caso se tomó el I. de Ref. de la mezcla a 20°, en el supuesto de que existe una relación lineal entre la composición y el I. de Ref.- Para estos cálculos se tomó como I. de Ref. del isómero alfa a 20°/D: 1,4980 y para beta 17°/D: 1,521.- No se usaron métodos gravimétricos de determinación del porcentaje de isómeros, y por tanto los datos citados se basan exclusivamente en el criterio recién expuesto.- El examen de las 21 experiencias realizadas puede resumirse diciendo que las experiencias 1, 4, 7 y 9 demostraron que existe una relación definida entre la fuerza del reactivo ciclizante, medida por el valor de su constante de disociación en agua, y la composición de la mezcla de iononas obtenidas en la ciclación de la pseudoionona.- La proporción de beta ionona en los productos de ciclación crece con la fuerza del agente de ciclización empleado, y puede establecerse la siguiente relación:

$$\% \text{ beta ionona: } 15 \log.K_a + 87.7$$

con un cierto grado de aproximación.- La máxima desviación de esta relación ocurre en la experiencia en que se utilizó ácido tricloracético pues la proporción de beta ionona observada en este caso fué 11% menor que el valor calculado, debita tal vez a un error experimental.-

Esta relación tiene valor solamente cuando se trata de la ciclación de ionona por reactivos ácidos fuertes.- Con ácidos más diluidos la relación no se cumple lo que hace suponer la



aparición de otros factores.-

El uso de sales ácidas, cloruro de zinc o aluminio, como reactivos de la ciclación, producen mezclas ricas en alfa ionona. Esto parece estar de acuerdo con la idea generalmente aceptada de la relativa acidez de dichas sales, dado que la más ácida,  $Cl_3Al$ , rinde un porcentaje mayor de beta ionona.-

La dilución juega también un papel importante en la ciclización con cualquier reactivo ácido, en lo referente a la proporción de isómeros alfa y beta, pudiendo concluirse que en particular para el caso del ácido sulfúrico y acético el aumento de dilución lleva a un aumento en el porcentaje de isómero alfa".-

La mayor parte de estas conclusiones son rebatidas en una memoria presentada a la Société Chimique de Francia por Yves-René Naves y Pierre Ardizio, titulada "Estudio de las materias vegetales volátiles.- Producción de beta ionona por ciclización de pseudoionona por medio del ácido sulfúrico", trabajo llevado a cabo en el laboratorio de investigaciones de L.Givaudan & Cie., Genève, Suisse, fechado Enero 22 de 1954 y publicado en el Bulletin de la citada sociedad en el número de Mayo de 1954, fascículo 5, pág. 661:

"La ciclización de pseudoionona conduce a la beta ionona mediante el empleo de soluciones acéticas de ácido sulfúrico suficientemente concentradas.- La dilución del ácido sulfúrico conduce a proporciones crecientes de alfa ionona y de productos de ciclización paramentánica (isoiononas)".-

En consideraciones sobre el mecanismo de la ciclación dice:

"Son raramente específicas.- La consideración de la naturaleza del anión del agente ciclizante usado puede ser esencial dado que afecta el tipo de producto final obtenido.- El estudio de la reacción es particularmente difícil porque la molécula presenta varios centros nucleofílicos de actividad diferente.- Hemos podido encontrar en este caso una ley general de acción de los catalizadores ácidos (en el sentido generalizado de Lewis), resultando la composición del producto de reacción de la evolución del carácter ácido del agente de ciclación.- Teniendo en cuenta que la pseudoionona interviene principalmente con su carbonilo y con la doble ligadura en 2, al centro más nucleofílico, más básico, es ciertamente el carbonilo.- Podemos comprender que ante ácidos débiles aparezcan híbridos de resonancia que llevan a la ciclización del tipo mentánico, y al contrario los ácidos fuertes hacen reaccionar simultáneamente los dos centros nucleofílicos citados, admitiendo que la ciclización ionónica es más rápida que la mentánica.- Se concluye así que la competencia entre los dos tipos de ciclizaciones lleva a una disminución de la ciclización ionónica".-

Este es el punto fundamental de disidencia con el trabajo de Royals dado que éste no consideraba otro tipo de ciclización que la ionónica, ni otros productos de reacción más que alfa y beta ionona.- Con referencia a este autor la memoria citada dice:

"E. Earl Royals ha recurrido a una preparación fuertemente impura de la pseudoionona, y a métodos de análisis de los productos de reacción que no permiten dar un entero crédito a sus conclusiones".-

"Puede concluirse de acuerdo a los datos de Royals que un fuerte dilución del ácido sulfúrico por el ácido acético es lo más apropiado para la producción de alfa ionona, sino fuera que una parte del por ciento de iononas de E. Earl Royals, especialmente en este caso, está representada por los óxidos isómeros y las isoiononas producto de la ciclización del tipo mentánico".-

Concluye el trabajo con la descripción de la parte experimental donde se realizan series de reacciones de ciclización de pseudoionona con mezclas de distinta composición de ácidos sulfúrico y acético, utilizando como método de análisis para los productos de reacción (se consideran como tales los que destilan por debajo de 118°C a 4mm.) las medidas de los espectros de absorción en el infrarrojo de los mismos en solución alcohólica.- Resume así las conclusiones obtenidas:

- 1º) El rendimiento en ionona pasa por un máximo utilizando una mezcla equimolecular de ácido sulfúrico y acético.- Cabe destacar que la proporción de isómero beta es también máxima.-
- 2º) El aumento de la proporción de reactivo ácido eleva el rendimiento en iononas.-
- 3º) El aumento de la proporción de ácido acético con respecto a sulfúrico, máxime cerca del orden de dos a uno en moléculas, favorece la ciclización no ionónica.-
- 4º) Los tenores en beta ionona de los productos de ciclación citados por Royals son erróneos, dado que dichos productos están compuestos, en proporciones notables, de otras cosas distintas de alfa y beta ionona.-

Otros autores, algunos muy recientemente, se han ocupado de la ciclización de pseudoionona por diversos reactivos:

G.C. Kitchens (para Givaudan Corp., U.S. Pat. 2517576, Agosto 8 de 1950)

"Pseudoionona y su metil derivado se isomerizan a alfa ionona y sus derivados usando al menos equivalentes estequiométricos de F3B a 0º-10ºC-" (Ch. Abs. 45, 11641).-

Y.R. Naves y P. Ardizzio.- Un método no publicado para ciclación de

pseudoiononas y pseudoironas.-CXXIV Bull.Soc.Chim.Fr.1953.-Ch.Abs. 48,1313a;

"La ciclación con fluoruro de boro de pseudoionona a ionona denominada tipo geránico está acompañada de otro tipo de ciclación que dá óxidos isoméricos de ionona por formación interna de anhídrido de la forma enólica de la ionona.- Otros catalizadores como cloruro de zinc favorecen este tipo de ciclación".- (Ch.Abs.48-6402d).-

Maurice Pesez,-Bull.Soc.Chim.Fr.1955,190.-

"Calentando iononas una hora a 40°C en presencia de una mezcla de ácidos acético y clorhídrico la beta ionona desarrolla color rojo.- La intensidad del color es proporcional a la concentración entre 1 y 5 mgr. y se mide a 550 milimicrones.-El isómero alfa no desarrolla color en presencia de acético diluido".- (Ch.Abs.49-12199e).-

Y.R.Naves;

"Ciclación de pseudoiononas.-La fracción cetónica no combinada con bisulfito de sodio de los productos de ciclación de pseudoionona está constituida, además de tricicloionona(Ch. Abs.39.66) por óxidos mezclados  $C_{13}H_{20}O$ , cetonas isoméricas (isoiononas y derivados).-

La relación relativa de iononas e isoiononas formadas en la ciclación de pseudoionona depende de la naturaleza del agente de ciclación.- Mientras los ácidos de Lewis fuertes dan preponderantemente iononas, ésto puede atribuirse a la formación de un ión carbonium o la formación de un intermediario covalente exocomplejo, afirmación esta última que parece confirmarse por el alto rendimiento obtenido con F3B (alrededor del 90% en ionona)".- (Ch.Abs.43,3311).-

Otros autores citan procedimientos para elaboración de iononas, aunque de menor interés en la actualidad.-(Ver 1, 2, 3 y 4 en Bibliografía, pág. 26 de este trabajo).-

### Objeto del presente trabajo.-

De la consideración de los diversos métodos de ciclación de pseudoionona citados, se desprenden las siguientes conclusiones cuando se los observa desde un punto de vista de la posible aplicación industrial de uno de ellos:

1º) El reactivo elegido debe favorecer, además de un aceptable rendimiento en ionona, la formación de ionona alfa, por el doble motivo de su mayor valor en el mercado, y, porque como se vió principal

mente en el trabajo de Y.R.Naves y P. Ardizzio, las ciclaciones - que conducen al isómero beta derivan generalmente en formación de gran cantidad de isómeros (isoiiononas), óxidos, etc., distintos - de las iononas que se desea obtener.-

2º) La recuperación del reactivo cuando el precio es considerable, juega un papel de importancia en la elección del mismo.-

3º) El reactivo utilizado deberá elegirse tal que su uso pueda efectuarse mediante una técnica sencilla, a los efectos de evitar manípulos o rígidos controles de temperatura o tiempo, con el objeto de ser fácilmente adaptado el proceso a la escala industrial.-

4º) El reactivo elegido deberá ser compatible con los materiales de construcción y los equipos usuales en la industria aromática, a los efectos de la fácil adaptación del proceso de manufactura que de él deriva a cualquier planta usualmente abocada a dicha industria.-

Atendiendo a los motivos enumerados, se ha seleccionado como reactivo de la ciclación de pseudoionona el bromuro de zinc, citado - por W.C.Meuly.- El objeto del presente trabajo será el estudio de la obtención de ionona ciclando pseudoionona por este reactivo, de acuerdo a técnicas fácilmente reproducibles en escala industrial.-

## II.- PARTE EXPERIMENTAL.-

### 1º) Preparación de pseudoionona.-

Se llevó a cabo por condensación de aceite esencial de lemongrass, (producido en el país por Cominco S.R.L., contenido en citral 74%, I. de Ref. 1,490) con acetona, de acuerdo al siguiente procedimiento:

En un vaso Erlenmeyer de 6 lts. de capacidad se coloca 1 Kg. del citado aceite esencial de lemongrass y 1 Kg. de acetona pura, agregando luego poco a poco y bajo agitación 1 Kg. de solución de soda cáustica al 12% (NOTA: si bien la técnica de Lewinsohn menciona solución de soda cáustica 10%, se ha observado que con esta concentración queda mucha cantidad de citral sin reaccionar, por lo que se fué elevando la concentración de álcali en sucesivas experiencias hasta llegar a la concentración óptima de 12%, donde se observa una buena conversión del citral sin llegar a formarse resinas en cantidad elevada).-

Se continúa la agitación durante 72 horas, al cabo de las cuales se deja reposar en una ampolla de decantación, para separar la ca-

pa superior (pseudoionona cruda, acetona y citral sin reaccionar, metilheptenona, terpenos y resinas) de la interior (solución de soda saturada de acetona), obteniéndose el siguiente peso para cada una:

capa inferior: 1.175 Kgs.  
capa superior: 1.600 "

Previamente a pesarla la capa superior fué lavada dos veces con 500 cc. de agua cada vez, la primera acidulando ligeramente con ácido tartárico.-

Se destila a continuación la acetona colocando la citada capa superior, limpia y seca, en un balón de 3 litros, calentando con baño de aceite a 100°C, a presión atmosférica, obteniéndose así 323 grs. de acetona sin reaccionar, que se emplearán en el próximo batch.- Luego se conecta vacío al aparato y se continúa la destilación obteniéndose una fracción de 900 grs. compuesta por pseudoionona cruda, terpenos, citral y metilheptenona, que a un vacío de 2 mm. se recoge hasta que su P.Eb. llegó a 140°, para lo cual la temperatura del baño de aceite se elevó hasta 185°C.- (Se empleó una bomba de vacío Stockes de 3 mts. cúbicos por hora de caudal, y las lecturas de vacío se efectuaron con un vacuómetro Maleod).-

Se llevó a cabo esta primera destilación al solo efecto de separar 214 grs. de resinas (I.Refrac. 1,540) de alto punto de ebullición, que dificultarían la marcha de la rectificación que se llevó a cabo a continuación:

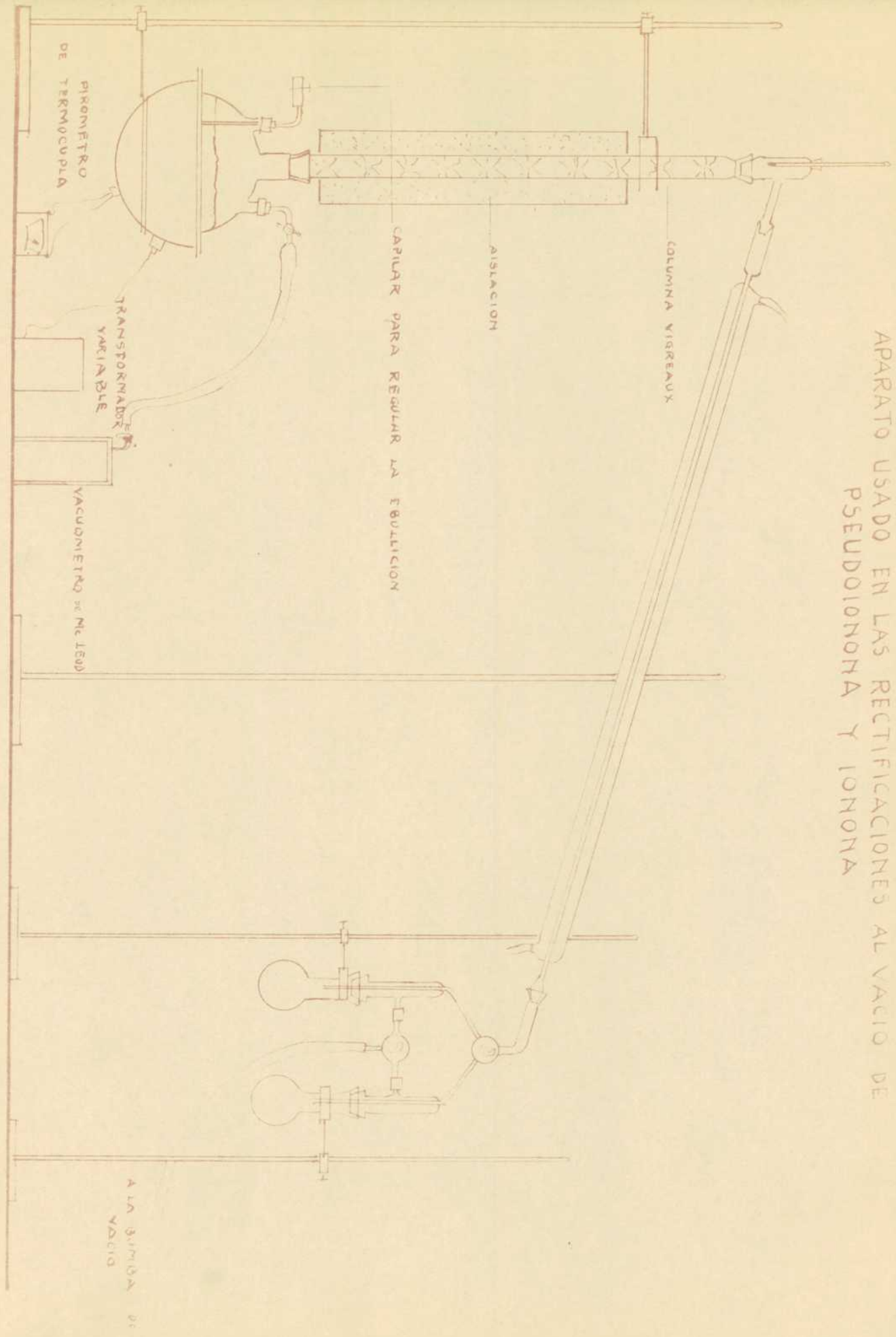
En un balón de 2 lts. provisto de columna Vigreux, con uniones esmeriladas, de 60 cms. de altura, forrada hasta la mitad con una vaina de amianto de 1" de espesor, refrigerante y colector con llave de tres vías para recoger fracciones sin interrumpir el régimen, se lleva a cabo la siguiente rectificación de la fracción de 900 grs. obtenida anteriormente.-

Es conveniente colocar algo de lana de vidrio dentro del balón para evitar sobresaltos en la ebullición.-

Los datos sobre la marcha de esta rectificación se consignan en el siguiente cuadro, donde además del P. Eb. de cada fracción se consignan los I. de Ref. y el número de cc. de alcohol 70° necesarios para solubilizar 0,5 ml. de muestra, a los efectos de contar con el mayor número de elementos de juicio para llevar a cabo la clasificación posterior de las fracciones recogidas.-

Frac. No	Temp. baño °C	Temp. columna °C	Grs.	I.Ref.	Solub.	Vacío en mm. de Hg.
1	117	70	44	1.460	Insol.	-----

APARATO USADO EN LAS RECTIFICACIONES AL VACIO DE  
PSEUDOIONONA Y IONONA



Frac. No	Temp. baño °C	Temp. columna °C	Grs.	I.Ref.	Solub.	Vacío en mm.de Hg.
2	117	70	44	1.458	Insol.	-----
3	120	50	26	1.460	"	-----
4	124	58	51	1.460	"	-----
5	148	77	35	1.462	"	-----
6	141	104	15	1.472	1.9	-----
7	167	116	46	1.488	1.8	-----
8	170	115	30	1.492	1.6	-----
9	178	126	16	1.493	1.5	-----
10	180	133	16	1.515	2.2	-----
11	175	132	93	1.531	2.5	5
12	186	137	77	1.531	2.5	5
13	181	136	82	1.531	2.5	5
14	187	136	76	1.532	2.5	5
15	190	137	80	1.532	2.5	5
16	190	137	64	1.532	2.5	5
17	195	138	17	1.532	2.5	4
18	204	137	15	1.532	2.6	3.5
19	205	138	3	1.532	2.6	3

Quedaron en el balón 45 grs. de resinas de I. de Ref. 1,540 insolubles en alcohol de 70°.-

NOTA: En el cuadro se anota insoluble cuando 5 ml. de alcohol 70° no alcanzaron a solubilizar hasta completa claridad 0,5 ml. de muestra.- No figuran presiones mayores de 5 mm. por cuanto el vacuómetro empleado no permite su lectura.-

De la observación del cuadro se desprende que las fracciones de 1 a 5 inclusive, en un total de 185 grs. están constituidas por terpenos y metilheptenona principalmente.- Las fracciones de 6 a 10 inclusive están constituidas por citral principalmente, y serán utilizadas en el próximo batch.- Las fracciones 11 a 19 inclusive, 507 grs., están constituidas por pseudoionona de la pureza requerida, como lo demuestra la constancia del I. de Ref., solubilidad y P.Eb. de las fracciones recogidas.-

Se ha obtenido de esta manera un rendimiento del 50,7% en pseudoionona a partir de aceite de lemongrass; no obstante, utilizando sucesivas veces la misma solución de soda empleada en esta experiencia, se han llegado a obtener rendimientos del orden del 60%, debido a la saturación del reactivo.-

## 2º) Ciclación de la pseudoionona; variables que intervienen:-

Mediante una serie de ensayos con la técnica que se describirá a continuación, se tratará de determinar, por medio de variaciones de las mismas a través de cada ensayo, la concentración óptima de la solución de bromuro de zinc, como así también la temperatura y tiempo de reacción que dan los mejores rendimientos de ionona.-Se comienza por la concentración de 67% para la solución de bromuro

de zinc por ser ésta la citada por W.C.Meuly en el trabajo que -  
sirve de base al presente.-

La técnica seguida en la serie de ensayos cuyos resultados se ci-  
tarán más adelante es la siguiente:

Se prepara la solución de bromuro de zinc por neutralización con  
óxido de zinc de ácido bromhídrico 48% puro, concentrando luego -  
hasta la concentración deseada.-

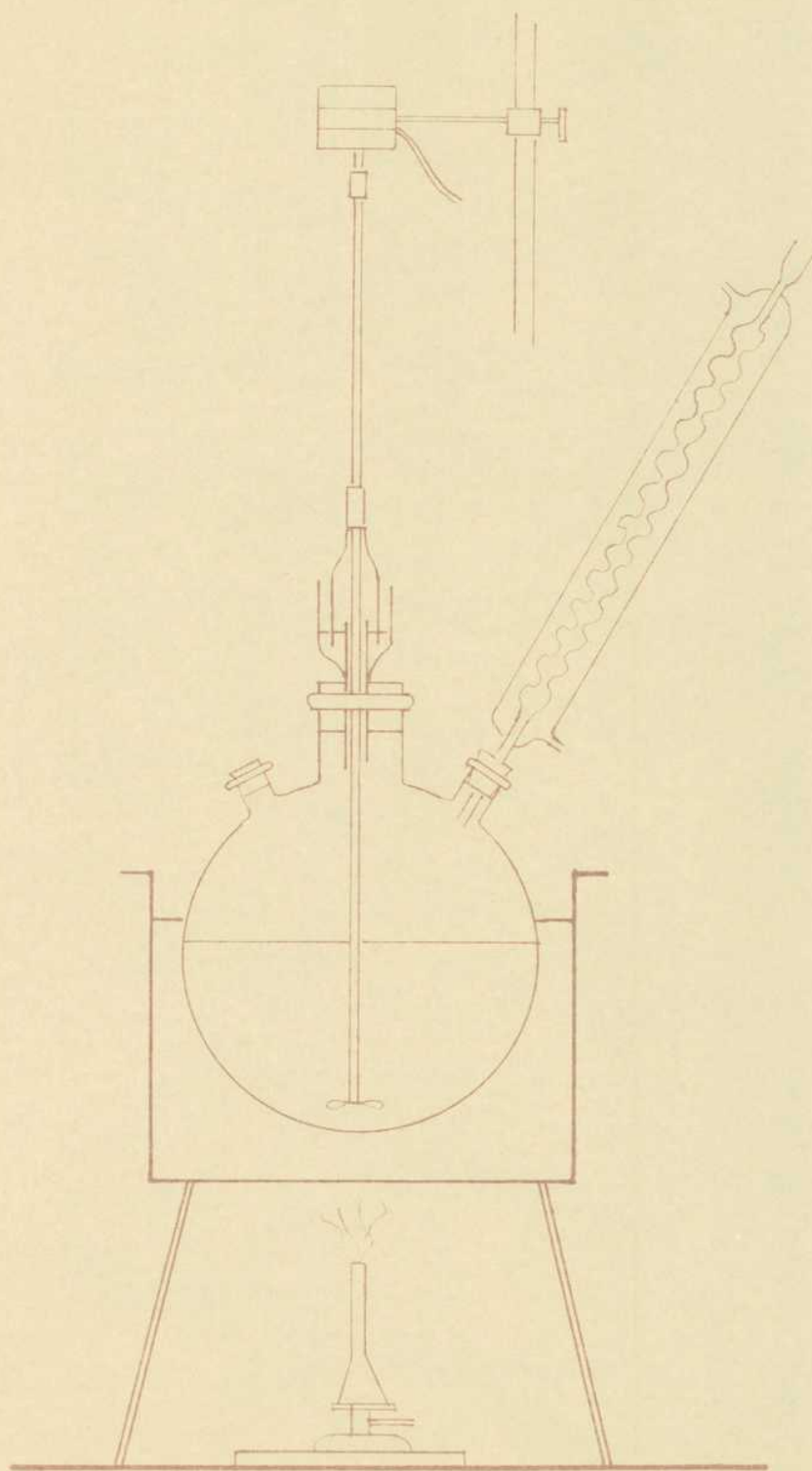
En un balón de tres bocas provisto de refrigerante a reflujo, agi-  
tador con cierre de Hg, y dos termómetros dispuestos de tal forma  
que el bulbo de uno pesque en la capa superior de la carga ( pseu-  
doionona) y el del otro en la inferior (solución de bromuro de - -  
zinc), se coloca 1 parte de pseudoionona y se calienta a 100°, mo-  
mento en el que, bajo agitación, se vierten sobre la misma 2 partes  
de la solución de bromuro de zinc a utilizar.- Se eleva luego la  
temperatura hasta que en el interior se produce franca ebullición,  
manteniendo la agitación.- Los termómetros se utilizaron solo en  
el primer ensayo, a los efectos de comprobar si la homogeinización  
que producía la ebullición era suficiente para asegurar un buen -  
contacto de ambas capas.- Para ello se suspendió la agitación, y  
mientras se mantenía la ebullición se leyó la temp. del termómetro  
superior, cuyo bulbo pescaba en la pseudoionona, siendo ésta de -  
102°, mientras que en el inferior era de 115°, lo que demuestra  
falta de contacto.- Por consiguiente, en los ensayos siguientes se  
eliminaron los termómetros del aparato, manteniendo la agitación  
continuamente, utilizando la boca libre del balón con un tapón,  
de forma de poderla usar para extraer periódicamente muestras que  
permitan seguir la marcha de la reacción mediante lecturas del I.  
de Refracción de la mezcla (pseudoionona I.de Ref.: 1,532 y puede  
estimarse 1,515 para una mezcla de los isómeros alfa y beta de io-  
nona).-

Las muestras, que se extraen mediante una pipeta en cantidad de lcc.  
se lavan cuatro veces con agua para eliminar el bromuro de zinc, y  
se efectuó la lectura del I. de Ref. con un refractómetro Fisher  
de 0,001 unidad de aproximación.-

Cuando la reacción se considera finalizada se deja enfriar y decan-  
tan ambas capas.- Se observó una disminución de peso en la solución  
de bromuro de zinc que en primera instancia se atribuyó a evapora-  
ción por posible falta de eficiencia del refrigerante, hipótesis  
que quedó descartada al verificar que la densidad de la solución  
no había variado.- Se concluyó entonces que, a pesar del aspecto  
no emulsionado de la capa de aceite, parte de la solución de bromu-  
ro de zinc lo estaría impregnando, lo que quedó confirmado al efec-  
tuar los correspondientes lavados de la capa de aceite en una am-  
polla de decantación, los que en general se desarrollaron de esta  
manera para todos los ensayos:



CICLACION DE PSEUDOIONONA



1er. lavado:	con 1 parte de agua.	Se decantaron 2 partes	con densidad	1,6.-
2do. lavado:	"	"	"	1,5 "
3er. lavado:	"	"	"	1,3.-
				1,1.-

Estos lavados se guardaron para concentrarlos y agregarlos luego a la solución de bromuro de zinc decantada inicialmente, a los efectos de ser utilizada en posteriores ciclizaciones.-

La ionona cruda se somete entonces a un cuarto lavado, esta vez con salmuera (a medida que se acreca a la neutralidad el aceite tiende a formar en el lavado emulsiones difíciles de romper, lo que se evita mucho usando salmuera en lugar de agua para los mismos), obteniendo aguas neutras por lo que se dan por finalizados los lavados.-

La ionona cruda, limpia y seca, se rectifica al vacío en un aparato similar al descrito para pseudoionona, pero sin aislación en la columna para lograr una buena rectificación ( en el caso de la pseudoionona la aislación parcial de la columna es necesaria por el alto P. de Ebullición de la misma, lo que determina una muy grande relación de reflujo que hace muy larga la destilación con el consiguiente transtorno por formación de resinas por calentamiento muy prolongado).-

Al margen de los datos del P. de Ebullición de las fracciones recogidas, el I. de Refracción de las mismas sirve de elemento de juicio muy seguro para determinar si se trata de iononas o de pseudoionona sin reaccionar.- Las resinas no destilan, permaneciendo en el interior del balón.-

La serie de ensayos realizados incluye 3 experiencias con solución de bromuro de zinc al 67%.-

- 1.- A temperatura ambiente.-
- 2.- A 100° C.-
- 3.- A ebullición.-

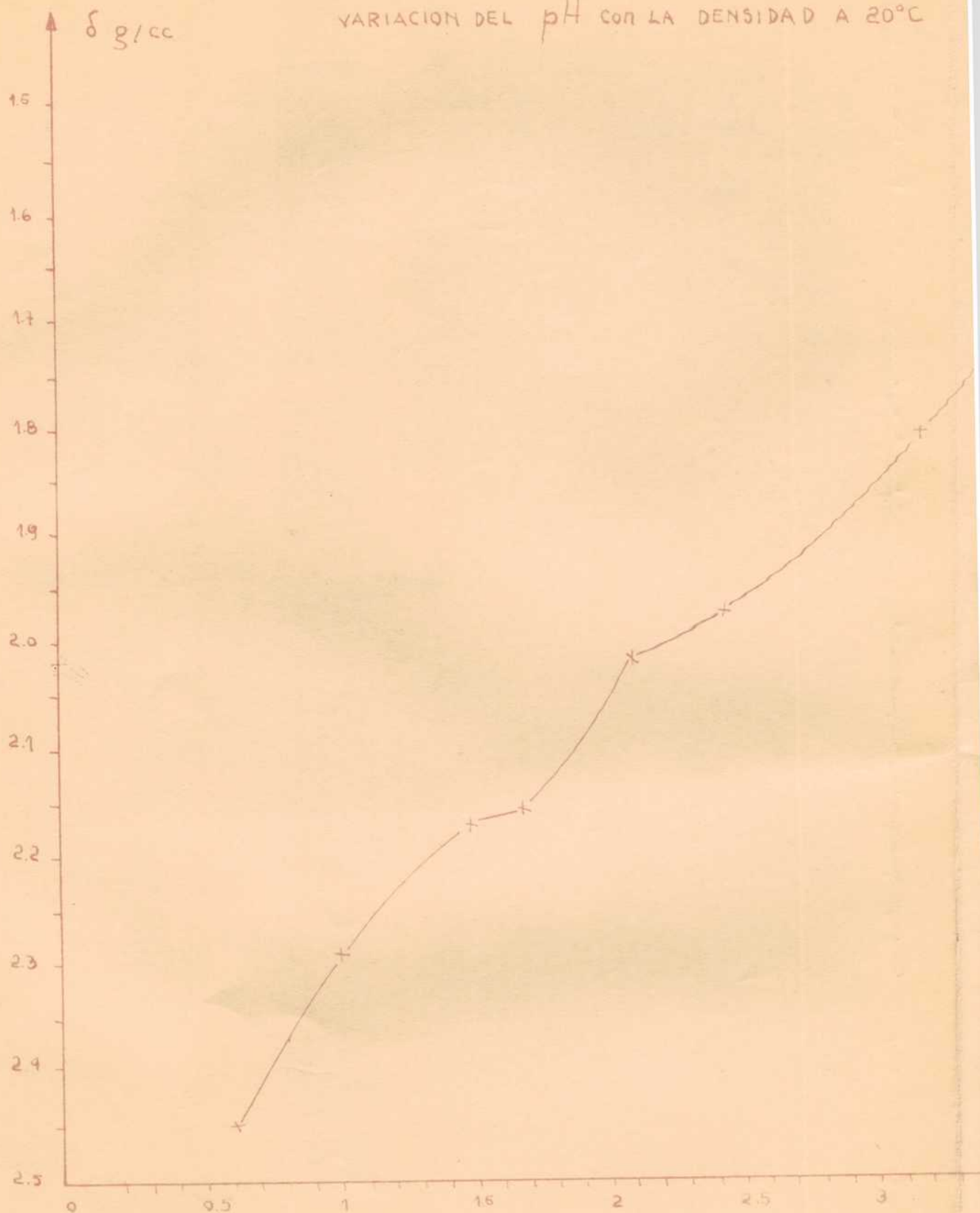
de las cuales se eligió como mejor la tercera; luego, y siempre - llevando hasta ebullición, se hicieron otras dos para determinar la concentración de la solución de bromuro de zinc que en primera aproximación daba mejor rendimiento:

- 4.- Con solución de Br<sub>2</sub>Zn al 75%.-
- 5.- " " " " 50%.-

Luego se anotaron los valores del pH de la solución de bromuro de zinc para pequeñas variaciones de concentración en las proximidades del 67% (que fué elegida como mejor de las cinco experiencias recién citadas).-

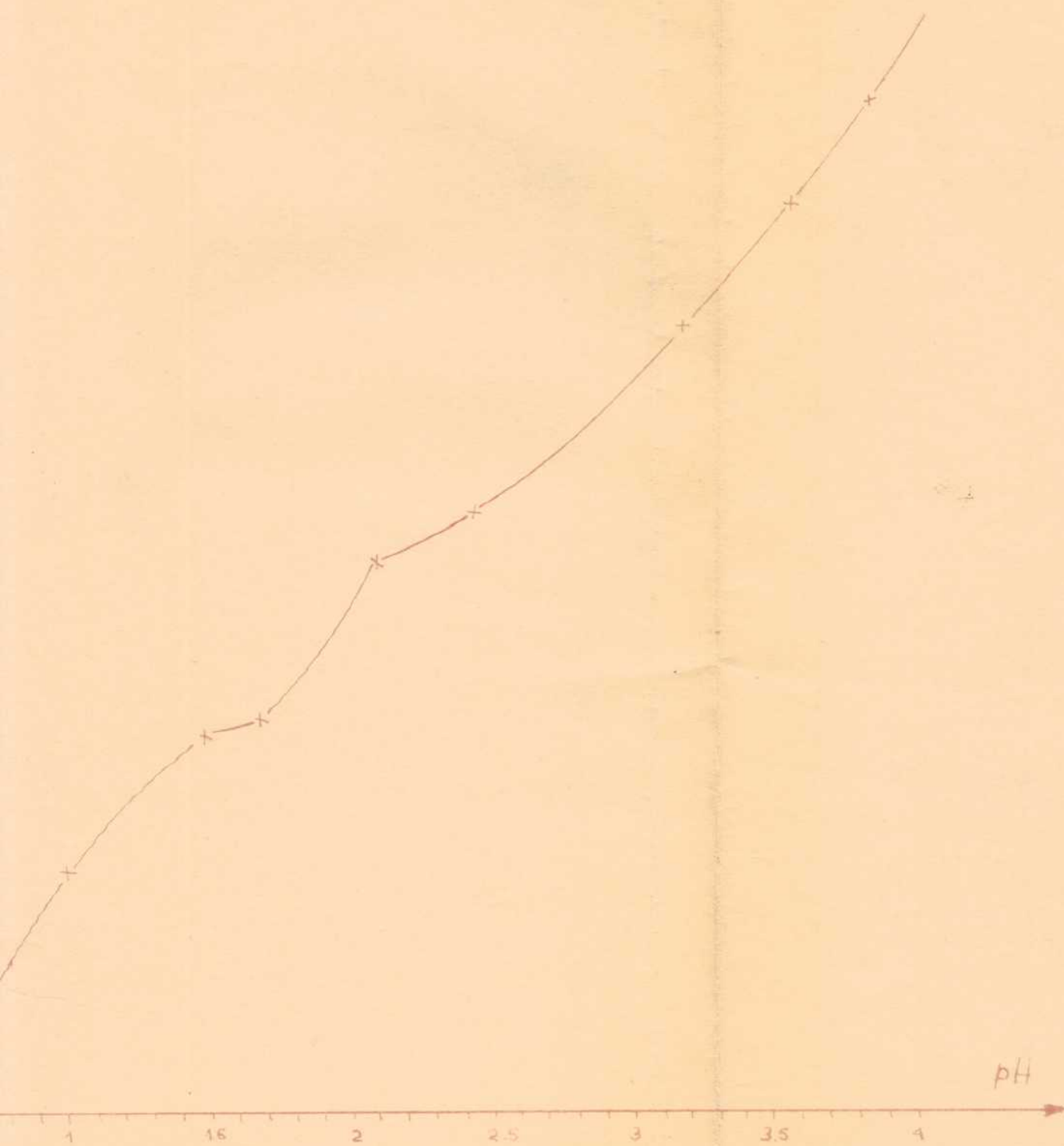
# SOLUCIO DE BROMURO DE ZINC

VARIACION DEL pH CON LA DENSIDAD A 20°C



# SOLUCIO DE BROMURO DE ZINC

VARIACION DEL pH CON LA DENSIDAD A 20°C



Se realizaron entonces 5 experiencias más en el entorno de esta concentración, dado que se observó gran sensibilidad en la marcha de la reacción a pequeñas variaciones de concentración y por tanto de pH.- Las experiencias fueron todas realizadas a ebullición:

6.-	Con solución de $\text{Br}_2\text{Zn}$ de densidad 1,94 g/cc y pH:	2,7.-
7.-	" " " " " "	2,4.-
8.-	" " " " " "	2,3.-
9.-	" " " " " "	2,2.-
10.-	" " " " " "	1,8.-

A continuación se describen detalladamente cada una de las citadas experiencias, particularmente la variación del I. de Refrac. de la mezcla reaccionante con el tiempo, con los que luego se dibujarán las correspondientes curvas, y los datos de la posterior rectificación al vacío de los productos de reacción.-

Cada una de las experiencias que se citan a continuación fueron realizadas por duplicado, y los resultados consignados son el promedio de los dos obtenidos (en ningún caso se observó más que pequeñas diferencias entre ambos datos).-

#### Experiencia N°1.-

Se agitaron a temperatura ambiente durante 12 horas una mezcla de 250 grs. de pseudoionona y 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  al 67%.- Se tomaron muestras cada 2 horas para efectuar la lectura del I. de Refracción, pero no se observó variación, manteniéndose el valor original de 1,532, perteneciente a la pseudoionona.-

#### Experiencia N°2.-

Con la técnica descrita en las pág. 15 y 16, se trataron 250 grs. de pseudoionona con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  al 67%, con la salvedad que en lugar de baño de aceite se colocó el balón en un baño maría de agua a ebullición.- Se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo en minutos.-	I. de Refrac.
0	1,532
30	1.530
45	1.529
60	1.527
75	1.524
90	1.523
105	1.522
115	1.522

Cuando se repiten dos lecturas del I. de Refrac. se da por termina-

da la reacción.- Luego se lava, etc., de acuerdo a lo ya descrito, y se rectifica obteniendo los siguientes datos:

Cabezas (P.Eb. 2,5 mm: hasta 95°C): 10,7%	I. de Ref.: 1.498.-
Iononas (P.Eb. 1,5 mm: 110°-115°) : 17,8%	" : 1.511.-
Cola (P.Eb. 1,5 mm: 115°-130°) : 38%	" : 1.523 a 1.532.-

Esto arroja un destilado total de 66.5%.-

Resinas: 33.5%.-

En la descripción de los sucesivos ensayos se omitirá el P.Eb. - de las fracciones, pues se efectuaron los cortes siempre a la misma temperatura a través de todos los ensayos efectuados.- También se omitirá el I. de Refrac. de los terpenos por ser siempre el mismo y carecer además de importancia para los fines de esta serie de ensayos.-

### Ensayo N°3.-

Con la técnica descrita y llevando la carga del balón a ebullición (se calentó el mismo con baño de aceite a 140°), se trataron 250 grs. de pseudoionona y 500 grs. de solución de Br<sub>2</sub>Zn al 67%. - Se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo en minutos	I. de Refrac.
0	1.532
20	1.530
30	1.528
40	1.522
50	1.520
55	1.520
60	1.520
70	1.516
85	1.515
100	1.515

Los productos de esta reacción rectificadas al vacío dieron las siguientes fracciones:

Cabezas: 9,5%  
 Iononas: 65,1%  
 Cola: - - -  
 Resinas: 25,4%

Como se desprende de la observación de los resultados de estos tres primeros ensayos, la temperatura de ebullición de la solución de -

$\text{Br}_2\text{Zn}$  es decir con la carga del balón a ebullición y reflujo, es la mejor de las ensayadas, y por tanto se elige ésta para los ensayos que se describirán a continuación.-

Ensayo N°4.-

Se trataron 250 grs. de pseudoionona a reflujo con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  al 75%.- Se observaron los siguientes resultados:

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
15	1.522
30	1.518
45	1.518
60	1.518

La rectificación al vacío de los productos de esta reacción dió:

Cabezas: 6,1%  
 Iononas: 44%  
 Cola: 4,1%  
 Resinas: 45,7%

Ensayo N°5.-

Se trataron 250 grs. de pseudoionona a reflujo con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  al 50%, con los siguientes resultados:

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
25	1.531
45	1.530
55	1.529
65	1.528
75	1.527
90	1.525
105	1.522
120	1.522

En la rectificación al vacío se obtuvieron:

Cabezas: 7,8%  
 Iononas: 7%  
 Cola: 47%  
 Resinas: 38,2%

Ensayo N°6.-

Se trataron 250 grs. de pseudoionona a reflujo con 500 grs. de sol.

de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  de densidad a  $20^\circ$ ; 1,94 y a la misma temperatura pH: 2,7 obteniéndose los siguientes resultados:

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
25	1.531
45	1.529
55	1.528
65	1.526
75	1.525
85	1.523
95	1.521
105	1.521

En la posterior rectificación al vacío de los productos de esta reacción se obtuvieron:

Cabezas: 6,5%  
 Iononas: 64,5%  
 Cola: - - -  
 Resinas: 28%

#### Ensayo N°7.-

Se trataron 250 grs. de pseudoionona a reflujo con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  de densidad a  $20^\circ$ ; 2 y a la misma temperatura pH: 2,4 obteniéndose los siguientes datos:

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
30	1.530
43	1.529
57	1.527
72	1.522
87	1.520
105	1.520

Obteniéndose al rectificar las siguientes fracciones:

Cabezas: 5,4%  
 Iononas: 68,4%  
 Cola: - - -  
 Resinas: 26,2%

#### Ensayo N° 8.-

Se trataron a reflujo 250 grs. de pseudoionona con 500 grs. de so-



lución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  de densidad a  $20^\circ; 2,01$  y pH: 2,3 a la misma temperatura, obteniéndose los siguientes datos:

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
20	1.529
45	1.525
65	1.522
80	1.520
90	1.516
100	1.516

En la rectificación se obtuvieron las siguientes fracciones:

Cabezas: 5,2%  
 Iononas: 73,3%  
 Cola: - - -  
 Resinas: 21,4%

Ensayo N° 9.-

Se trataron a reflujo 250 grs. de pseudoionona con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  de densidad a  $20^\circ; 2,02$  y a la misma temp. pH: 2,2.-

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
0	1.532
45	1.522
50	1.521
55	1.520
65	1.517
75	1.516
85	1.516
95	1.516

En la rectificación se obtuvieron las siguientes fracciones:

Cabezas: 4,9%  
 Iononas: 67,4%  
 Cola: - - -  
 Resinas 27.7%

Ensayo N°10.-

Se trataron a reflujo 250 grs. de pseudoionona con 500 grs. de solución de  $\text{Br}_2\text{Zn}$  de densidad 2,13 y pH: 1,8 (a  $20^\circ\text{C}$ ).-

Tiempo en minutos	I.de Refrac.
-------------------	--------------

0	1.532
20	1.522
35	1.520
45	1.517
55	1.517
65	1.517
75	1.517

En la rectificación se obtuvieron los siguientes datos:

Cabezas: 5.7%  
 Iononas: 54.3%  
 Cola: - - -  
 Resinas: 40%

---

### 3a) Resultados.-

Los resultados obtenidos en estos diez ensayos se han llevado a la siguiente planilla, que permite una observación comparativa y sinóptica de los mismos.-

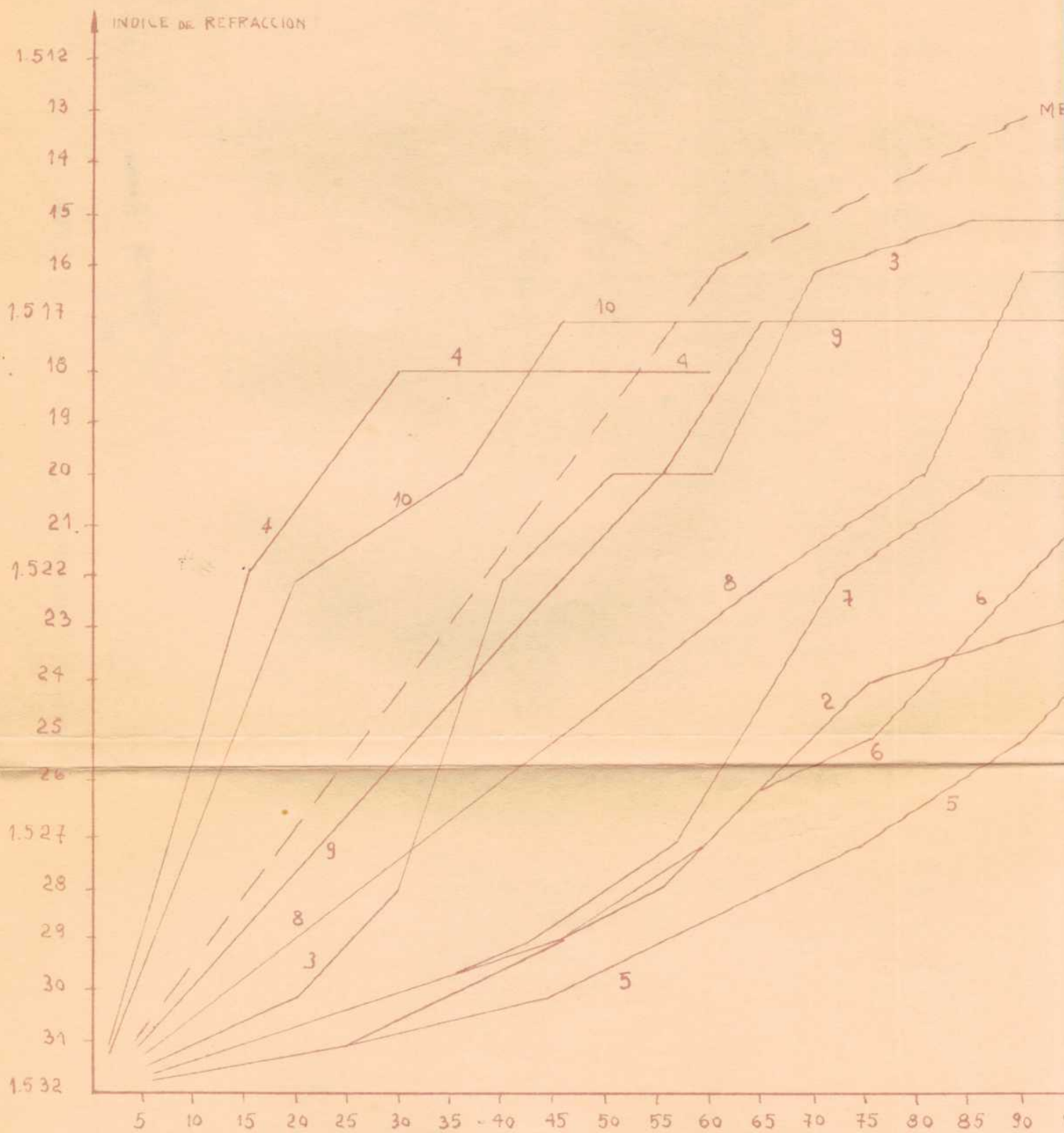
Los datos de la variación del I. de Refracción de la mezcla con el transcurso del tiempo de reacción han servido para la construcción de las curvas adjuntas, donde se indica en el eje de las abscisas el valor del tiempo en minutos, tomando como valor inicial, cero, el momento en que se agrega la pseudoionona.- En ordenadas se tomaron los valores decrecientes del I. de Refracción, partiendo del de la pseudoionona pura que es 1.532.- En ese mismo gráfico se situaron los dos puntos que cita la patente de W.C.Meuly (lecturas a los 60 y 90 minutos) y uniendo los mismos se tiene una primera aproximación de la curva representativa de la reacción llevada a cabo por el citado autor, que se ha indicado en el gráfico a los efectos de compararla con las resultantes de los diez ensayos recién efectuados.-

PLANCHILLA GENERAL DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EFECTUADOS.-

Ensayo Nº	Temp. del baño °C	Tiempo de reacción	de Densidad	pH a 20º	% Cabezas	% Iononas	% Cola	% Resinas	I. de Ref. iononas	Id. de Ref. cola
1	amb.	12 hs.	67%	--	----	----	--	----	----	----
2	100	115'	67%	--	10,7	17,8	38	33,5	1.511	1.523 a 32
3	140	100'	67%	--	9,5	65,1	--	25,4	1.511	-----
4	140	60'	75%	--	6,1	44	4,1	45,7	1.510	1.525
5	140	120'	50%	--	7,8	7	47	38,2	1.511	1.525
6	140	105'	1,94	2,7	6,5	64,5	--	28	1.511	-----
7	140	105'	2	2,4	5,4	68,4	--	26,2	1.511	-----
8	140	100'	2,01	2,3	5,2	73,3	--	21,4	1.511	-----
9	140	95'	2,02	2,2	4,9	67,4	--	27,7	1.511	-----
10	140	75'	2,13	1,8	5,7	54,3	--	40	1.510	-----

# VARIACION DEL INDICE DE REFRACCION CON EL TIEMPO DE REA

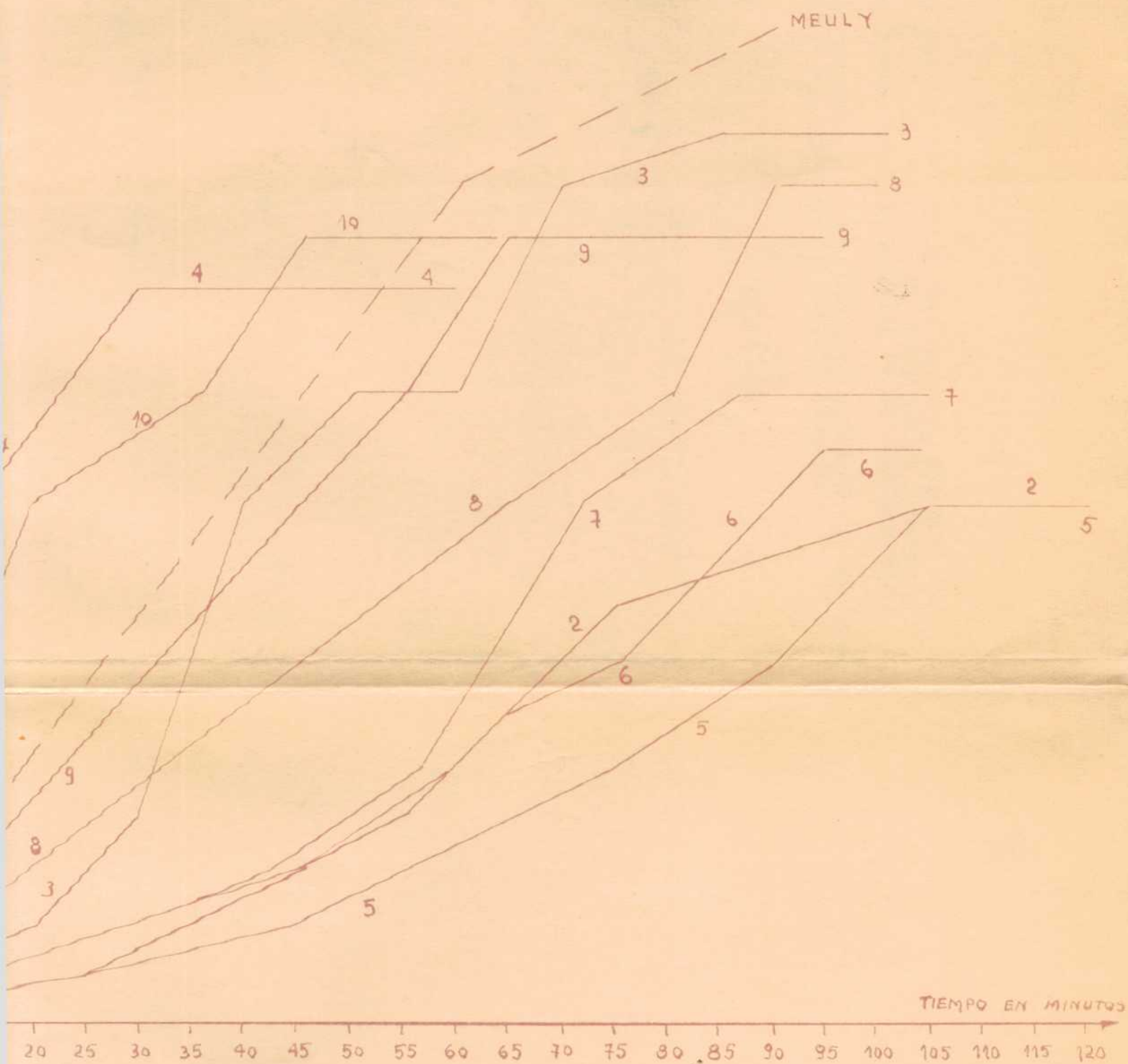
TIEMPO CONSIDERADO DESDE EL MOMENTO DEL AGREGADO DE LA PSEUDOIONON



# DEL INDICE DE REFRACCION CON EL TIEMPO DE REACCION

CONSIDERADO DESDE EL MOMENTO DEL AGREGADO DE LA PSEUDOIONONA

CCION



A continuación se reseñan los siguientes ensayos, algunos de los cuales sirvieron de orientación a la serie recién descrita y otros se llevaron a cabo como complemento de la citada serie.-

En un intento por regular el pH del reactivo mediante el agregado de ácido bromhídrico, se prepararon tres soluciones:

100 cc. sol. 67%	de Br <sub>2</sub> Zn	+ 2 cc. de BrH 48%
100 cc. sol. 67%	" "	+ 1 cc. de BrH 48%
100 cc. sol. 67%	" "	+ 0,5 cc." " "

y con las mismas se llevaron a cabo los correspondientes ensayos de ciclización de pseudoionona, a temperatura de reflujo y con la técnica ya mencionada.- Llevados a destilar los productos de reacción se obtuvo en todos los casos una elevada cantidad de resinas, con baja producción de iononas.- La marcha de la reacción fué más rápida en el caso que la acidez era mayor, pero consecuentemente en el mismo caso fué máxima la cantidad de resinas.-

Ante la velocidad desarrollada por el ensayo N°4 de la serie, se pensó en la posibilidad de que la concentración del 75% de la solución de bromuro de zinc podría ser útil a temperaturas menores que las de ebullición de la misma, y a tal efecto se realizaron con la misma dos ensayos, uno de ellos a 100°C y el otro a temperatura ambiente.- En el primero se tuvo una reacción lenta con poca formación de iononas y elevada cantidad de resinas y en el segundo caso no se observó reacción alguna en la pseudoionona.-

Ante la posibilidad de que la condición considerada como óptima (Ensayo N°8), pudiera dar menor cantidad de resinas aún, y especulando con el supuesto de que podría obtenerse esta mejora cortando la reacción antes de que el I. de Refracción de la mezcla llegara al valor 1.516 citado, se llevó a cabo una experiencia de ciclización con el mismo reactivo utilizado en el ensayo N°8 - (sol. de Br<sub>2</sub>Zn pH 2,3), interrumpiendo la misma a los 25 minutos de agregada la pseudoionona.- Al destilar los productos de esta reacción se obtuvo considerable cantidad de pseudoionona sin reaccionar, poca ionona, y resinas proporcionales a la misma.- Se concluye entonces que es necesario llegar al valor citado del I. de Refracción, o lo que es lo mismo, dar a la reacción el tiempo mencionado, para lograr la conversión total de la pseudoionona.-

### III.- CONCLUSIONES.-

- 1º) Puede obtenerse con este método un rendimiento en ionona del 72 a 73% sobre la pseudoionona tratada.- El resto está formado por aproximadamente 22-23% de resinas y 5% de cabezas.- No queda pseudoionona sin reaccionar.-
- 2º) De las condiciones ensayadas para el reactivo resultó óptima

la solución de bromuro de zinc de densidad a 20° : 2,01 y pH 2,3 a la misma temperatura.- Es destacable la gran sensibilidad de la marcha de la reacción con respecto a pequeñas variaciones de esta condición.-

- 3º) La temperatura óptima resultó ser la de ebullición de la solución de bromuro de zinc indicada, aproximadamente 115° (para lo cual es menester mantener el baño de aceite exterior a 140°).- El tiempo es aproximadamente de 1 hora y media a conveniencia de suspender la reacción al llegar el Índice de Refracción al valor 1.516, pues con el transcurso del tiempo solo se consigue repetir este dato, con el agravante de un incremento en la formación de resinas.- Es de destacar que el valor de 1,513 para del I. de Ref. de la mezcla de los productos de reacción consignado en la patente de W.C.Meuly nunca fué observado en ninguna de las experiencias efectuadas en este trabajo.-  
Con respecto a la temperatura, se observa que temperaturas menores a la recién citada no producen reacción o dan una mezcla de iononas y pseudoionona con bajo rendimiento(ver Exp.1 y 2)
- 4º) Abonando lo expuesto en el punto 2º de esta página puede decirse que concentraciones de la solución de bromuro de zinc menores que la citada allí, y por tanto de pH mayor, no produjeron reacción apreciable en la pseudoionona (ver Experiencia 5). A la vez concentraciones mayores, y por tanto de pH menor, aumentan la cantidad de resinas (ver Exp.10).-
- 5º) La ionona obtenida constituye una mezcla de isómeros alfa y beta como se desprende del I. de Refracción 1,511 (comparar con los datos de alfa y beta puras).- Por sus características odoríferas, P. de Ebullición y solubilidad, y ensayo cuantitativo (dosaje por el método de la hidroxilamina), se trata de una mezcla de isómeros de pureza 100% y fina calidad.-
- 6º) Si se tiene en cuenta el rendimiento con respecto a citral del proceso descrito, que es del 47%, se justifica la aplicación industrial de este método, que además de ofrecer ventaja, sobre los rendimientos considerados clásicos (44%), permite además la total recuperación del reactivo empleado, pues la solución de bromuro de zinc permanece inalterable.- Esto incide notablemente en el costo del proceso.-

*W. C. Meuly*  
 \_\_\_\_\_  
*W. C. Meuly*

**IV.- BIBLIOGRAFIA.-**

Se han consultado durante el transcurso del presente trabajo las siguientes publicaciones:

- Cuenther, The Essential Oils.-  
Organic Syntheses, Vol.23.-  
Perf. and Essent. Oil R., 15,1924.-  
Ind. Eng. Ch. 38,546,1946.-  
Bedoukian, Perfumery Synthetics.-  
J.Am.Chem.Soc. 46,119,1924.-  
Chemical Abs. 29,3355.-  
" 38,1072 y 4260.-  
" 45,11641.-  
" 48,6402d y 3311 y 1313a.-  
" 49,12199e.-  
Bull.Soc.Chim.Fr., Mayo 1954,fasc.5, pag.661.-  
" , 1955, 190.-  
Ullman, Enciclopedia de Química Industrial,Tomo V,pág.230 (1)  
E.Saul, American perfumer 47,Nº9, 10 y 11 (1945) (2)  
I.L.Simonsen y L.N.Owen, The terpenes, Vol.1, p.122, 134, 1947 (3)  
Grignard, Tratado de Química Orgánica (4).-
-